(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119278247 A
(43)申请公布日 2025.01.07

(21)申请号 202380046525.6
(22)申请日 2023.06.09
(30)优先权数据
22184304.8 2022.07.12 EP
20225660 2022.07.12 FI
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2023/050338 2023.06.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/013424 EN 2024.01.18
(71)申请人 耐思特公司
地址 芬兰埃斯波
(72)发明人 基莫·哈卡拉
瓦莱里娅·莫雷柳斯
维尔·帕西卡利奥
穆罕默德·萨德·库雷希
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
专利代理师 杜升
(51)Int.Cl.
C10G 1/08(2006.01)
C10G 1/10(2006.01)

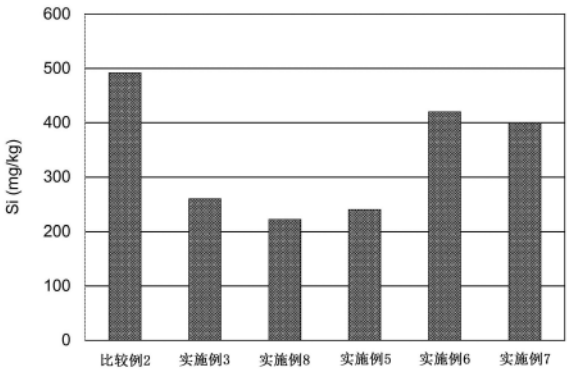
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

从解聚油中去除硅

(57)摘要

本发明涉及一种从解聚油中去除硅的改进方法,更具体地涉及一种生产热解油的方法,所述方法包括以下步骤:将颗粒形式的氧化铝添加到含有机硅的废塑料中以形成混合物,将所述混合物进料到热解反应器,在所述反应器中热解所述混合物,从所述反应器中回收至少热解气和固体残渣,和冷凝热解气以提供油产品,其中固体残渣包含与硅反应的氧化铝。



CN 119278247 A

1.一种生产热解油的方法,所述方法包括以下步骤:

将颗粒形式的氧化铝添加到含有机硅的废塑料中以形成混合物;

将所述混合物进料到热解反应器;

在所述反应器中热解所述混合物;

从所述反应器中回收至少热解气和固体残渣,并且冷凝所述热解气以提供油产品,其中

所述固体残渣包含与硅反应的所述氧化铝。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,所述氧化铝的添加量为0.2至40.0 wt.-%,优选0.5至35.0 wt.-%、1.0至30.0 wt.-%、1.5至25.0 wt.-%、2.0至20.0 wt.-%、2.5至15.0 wt.-%、3.0至13.0 wt.-%、4.0至12.0 wt.-%、5.0至11.0 wt.-%、5.5至10.0 wt.-%、或6.0至9.0 wt.-%。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述添加氧化铝以形成混合物在50℃至280℃范围内的温度下进行,优选60℃至270℃、80℃至260℃、100℃至250℃、110℃至250℃、120℃至250℃、130℃至240℃、140℃至230℃、或150℃至220℃范围内。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述添加氧化铝以形成混合物包括熔融所述废塑料。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述添加氧化铝以形成混合物在挤出机、优选在熔融挤出机中进行。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述氧化铝具有开孔结构。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述氧化铝的BET比表面积在50 m^2/g至500 m^2/g的范围内,优选高于50 m^2/g、高于100 m^2/g、或150 m^2/g或更高,例如在100至300 m^2/g的范围内或在150至300 m^2/g的范围内。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述热解以两个或更多个步骤进行。

9.根据权利要求24所述的方法,其中,第一热解步骤在不存在热解催化剂的情况下进行,并且后续热解步骤中的至少一个在热解催化剂的存在下进行。

10.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,在添加氧化铝以形成混合物的步骤中和/或直接向所述热解反应器中添加II族金属氧化物或II族金属氢氧化物(II族金属氧化物/氢氧化物),其中所述II族金属优选为镁或钙。

11.根据权利要求10所述的方法,其中,所述II族金属氧化物/氢氧化物选自由氧化钙和氢氧化钙组成的组中的至少一种。

12.根据权利要求10或11所述的方法,其中,所述II族金属氧化物/氢氧化物的添加量在0.2至40.0 wt.-%的范围内,优选在0.5至35.0 wt.-%、1.0至30.0 wt.-%、1.5至25.0 wt.-%、2.0至20.0 wt.-%、2.5至15.0 wt.-%、3.0至13.0 wt.-%、4.0至12.0 wt.-%、5.0至11.0 wt.-%、5.0至10.0 wt.-%、或5.5至9.0 wt.-%的范围内。

13.根据前述权利要求中任一项所述的方法,还包括在将所述混合物进料到所述热解反应器之前,将所述含有机硅的废塑料和/或所述混合物加热至升高的温度,并使至少部分其中含有的有机硅化合物脱挥发,其中所述加热在175℃至280℃范围内的温度下进行,例如180℃至270℃、185℃至265℃、190℃至260℃、200℃至255℃、或210℃至250℃。

14.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述氧化铝是酸性氧化铝,优选活

性酸性氧化铝。

15.颗粒形式的氧化铝用于在废塑料热解过程中原位降低有机硅含量的用途。

从解聚油中去除硅

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改进的从解聚油中去除硅的方法,更具体地涉及在废塑料热解过程中原位降低硅含量并且涉及氧化铝用于在废塑料热解过程中原位降低硅含量的用途。

背景技术

[0002] 已经对液化废塑料(LWP)(也可称为解聚油)的纯化方法进行了多年研究,以获得更有价值(纯净)的物质。

[0003] LWP通常通过废塑料的热解或水热液化(HTL)生产。取决于废塑料的来源,LWP有不同水平的杂质。

[0004] 用于塑料化学回收的进料通常包含混合塑料废物,其可以来源于例如从家庭中单独收集的塑料(从中已经取出较干净的塑料部分进行机械回收)或者从城市固体废物(MSW)中分离出的塑料。然而,即使对接近100%塑料含量的废物进行分类在经济上也是不可行的。因此,用于生产LWP的废塑料材料(废塑料进料)通常还含有塑料以外的材料。这些其它材料(包括生物质)也可能是最终进入LWP的杂质来源。

[0005] 特别地,包括废弃包装的消费废弃物通常包含烃类以外的组成。硅是塑料废物中常见的非烃类元素之一,有各种来源,例如硅酮。因此,经过化学回收的塑料废物经常会遇到大量的硅杂质。其它典型的杂质组分是氯、氮、硫和氧。

[0006] 无论LWP仅经过普通的精炼加工(例如分馏)还是被转送到后续的石化转化过程,LWP进料都需要满足这些过程的杂质水平,以避免设施损坏,例如催化剂中毒。在这一方面,硅杂质可能导致催化剂失活,例如在加氢处理步骤中,并因此已经研究了用于降低LWP中硅含量的技术。

[0007] WO2021/80899A1公开了在80℃至360℃的温度下在氢气存在下使LWP(即解聚油)穿过吸收剂。

[0008] 然而,仍需要关于从LWP产品中去除硅方的进一步改进。

发明内容

[0009] 本发明是鉴于上述问题而做出的,并且其目的在于提供一种降低通过热解法获得的LWP中的硅含量的方法。

[0010] 本发明基于这样的发现:通过使用氧化铝作为反应物,已经可以在热解过程中原位降低LWP中的硅含量。也就是说,在现有技术之外,无需提供专门的步骤来从已生产的LWP中去除硅。相反,在热解步骤中就已经减少了LWP中的硅含量。

[0011] 通过独立权利要求中阐述的主题解决了本发明的问题。从属权利要求中阐述了进一步的有益发展。

[0012] 简而言之,本发明涉及下列一项或多项:

[0013] 1. 一种生产热解油的方法,所述方法包括以下步骤:

[0014] 将颗粒形式的氧化铝加入到含有机硅的废塑料中以形成混合物,

[0015] 将所述混合物进料到热解反应器，

[0016] 在所述反应器内热解所述混合物，

[0017] 从所述反应器回收至少一种热解气与固体残渣，并且将所述热解气冷凝得到油产品，其中

[0018] 所述固体残渣包含与硅反应后的氧化铝。

[0019] 2．根据项目1所述的方法，其中所述氧化铝的添加量为0.2至40.0 wt.-%，优选0.5至35.0 wt.-%、1.0至30.0 wt.-%、1.5至25.0 wt.-%、2.0至20.0 wt.-%、2.5至15.0 wt.-%、3.0至13.0 wt.-%、4.0至12.0 wt.-%、5.0至11.0 wt.-%、5.5至10.0 wt.-%、或6.0至9.0 wt.-%。

[0020] 3．根据项目1或2的方法，其中所述添加氧化铝以形成混合物是在升高的温度下进行的。

[0021] 4．根据任一前述项目的方法，其中所述添加氧化铝以形成混合物是在50℃至280℃范围内的温度下进行的，优选是在60℃至270℃、80℃至260℃、100℃至250℃、110℃至250℃、120℃至250℃、130℃至240℃、140℃至230℃、或150℃至220℃范围内的温度下进行的。

[0022] 5．根据任一前述项目的方法，其中所述添加氧化铝以形成混合物包括熔融所述废塑料。

[0023] 6．根据任一前述项目的方法，其中所述添加氧化铝以形成混合物包括熔融所述废塑料，并且氧化铝的添加在熔融废塑料之前和/或期间和/或之后进行，优选至少在熔融之前进行。

[0024] 7．根据任一前述项目的方法，其中所述废塑料主要含有热塑性化合物。

[0025] 8．根据任一前述项目的方法，其中所述添加氧化铝以形成混合物是在挤出机中进行的，优选在熔融挤出机中进行。

[0026] 9．根据任一前述项目的方法，其中所述添加氧化铝以形成混合物是通过将氧化铝与废塑料(优选固体废塑料)共混而进行的，无需外部加热。

[0027] 10．根据任一前述项目的方法，其中所述氧化铝的平均粒径在50 nm至10 mm的范围内，优选在10 μm至2.0 mm的范围内、在50 μm至1.8 mm的范围内或在100 μm至1.5 mm的范围内。

[0028] 11．根据任一前述项目的方法，其中所述氧化铝是活性氧化铝。

[0029] 12．根据任一前述项目的方法，其中所述氧化铝具有开孔结构。

[0030] 13．根据任一前述项目的方法，其中所述氧化铝的孔径在30埃至10000埃的范围内，优选40埃至1000埃、50埃至500埃、55埃至300埃、或60埃至200埃。

[0031] 14．根据任一前述项目的方法，其中所述氧化铝的BET比表面积在50 m^2/g至500 m^2/g的范围内，优选大于50 m^2/g、大于100 m^2/g、或150 m^2/g或更高，例如在150至300 m^2/g的范围内。

[0032] 15．根据任一前述项目的方法，进一步包括后处理从热解反应器回收的油产品。

[0033] 16．根据项目15的方法，其中后处理包括用碱性物质的水溶液，优选金属氢氧化物的水溶液，更优选氢氧化钠的水溶液对油产品进行热处理，然后进行相分离(液-液分离)以提供进一步纯化的油产品。

[0034] 17. 根据项目16的方法,其中所述水溶液包含至少50 wt.-%的水,优选至少70 wt.-%的水,更优选至少85 wt.-%的水、至少90 wt.-%的水或至少95 wt.-%的水。

[0035] 18. 根据项目16或17的方法,其中所述水溶液包含至少0.3 wt.-%的碱性物质,更优选至少0.5 wt.-%、至少1.0 wt.-%或至少1.5 wt.-%的碱性物质,例如0.5 wt.-%至10.0 wt.-%、1.0 wt.-%至6.0 wt.-%、或1.5 wt.-%至4.0 wt.-%。

[0036] 19. 根据项目16至18中任一项的方法,其中所述水溶液包含至少0.5 wt.-%、优选至少1.0 wt.-%或至少1.5 wt.-%的金属氢氧化物或碱金属氢氧化物,例如0.5 wt.-%至10.0 wt.-%、1.0 wt.-%至6.0 wt.-%、或1.5 wt.-%至4.0 wt.-%。

[0037] 20. 根据项目16至19中任一项的方法,其中所述热处理在150℃或更高的温度下进行,优选在190℃或更高的温度下进行。

[0038] 21. 根据项目16至20中任一项的方法,其中热处理在200℃或更高(例如210℃或更高、220℃或更高、240℃或更高或260℃或更高)的温度下进行。

[0039] 22. 根据项目16至21中任一项的方法,其中所述热处理在450℃或更低(优选400℃或更低、350℃或更低、320℃或更低、或300℃或更低)的温度下进行。

[0040] 23. 根据项目16至22中任一项的方法,其中所述热处理在200℃至350℃(优选220℃至330℃、240℃至320℃、或260℃至300℃)范围内的温度下进行。

[0041] 24. 根据项目15至23中任一项的方法,其中后处理包括对所述油产品进行加氢处理以提供加氢处理的油产品。

[0042] 25. 根据任一前述项目的方法,其中所述热解以两个或更多个步骤进行。

[0043] 26. 根据项目25的方法,其中第一热解步骤在没有热解催化剂的情况下进行,并且后续热解步骤的至少一个在热解催化剂的存在下进行。

[0044] 27. 根据任一前述项目的方法,其中在添加氧化铝以形成混合物的步骤中和/或直接向热解反应器中进一步添加II族金属氧化物或II族金属氢氧化物(II族金属氧化物/氢氧化物)。

[0045] 28. 根据项目27的方法,其中所述II族金属为镁或钙。

[0046] 29. 根据项目27或28的方法,其中所述II族金属氧化物/氢氧化物是选自氧化钙和氢氧化钙中的至少一种。

[0047] 30. 根据项目27至29中任一项的方法,其中所述II族金属氧化物/氢氧化物的添加量在0.2至40.0 wt.-%的范围内,优选添加量在0.5至35.0 wt.-%、1.0至30.0 wt.-%、1.5至25.0 wt.-%、2.0至20.0 wt.-%、2.5至15.0 wt.-%、3.0至13.0 wt.-%、4.0至12.0 wt.-%、5.0至11.0 wt.-%、5.0至10.0 wt.-%、或5.5至9.0 wt.-%的范围内。

[0048] 31. 根据任一前述项目的方法,其中所述氧化铝的添加量使得从热解反应器回收的油产品中的硅含量(以重量计)与不添加氧化铝时从热解反应器回收的油产品中的硅含量相比降低至少15%。

[0049] 32. 根据任一前述项目的方法,其中所述氧化铝为酸性氧化铝或碱性氧化铝,优选为酸性氧化铝。

[0050] 33. 根据任一前述项目的方法,其中所述热解在250℃至850℃范围内的温度下进行。

[0051] 34. 根据任一前述项目的方法,进一步包括将所述含有机硅的废塑料和/或所述

混合物加热至升高的温度并使至少部分其中含有的有机硅化合物脱挥发。

[0052] 35．根据项目34的方法，其中所述温度为175℃或更高，优选180℃或更高、185℃或更高、190℃或更高、200℃或更高、或210℃或更高。

[0053] 36．根据项目34或35的方法，其中所述温度为280℃或更低，优选270℃或更低、265℃或更低、260℃或更低、255℃或更低、或250℃或更低。

[0054] 37．根据项目34至36中任一项的方法，其中所述温度在175℃至280℃的范围内，例如180℃至270℃、185℃至265℃、190℃至260℃、200℃至255℃、或210℃至250℃。

[0055] 38．根据项目34至37中任一项的方法，其中所述脱挥发在添加氧化铝之前、添加氧化铝时和/或添加氧化铝之后进行。

[0056] 39．根据项目34至38中任一项的方法，其中所述脱挥发至少在添加氧化铝以形成混合物的步骤中进行。

[0057] 40．根据项目34至39中任一项的方法，其中所述脱挥发至少在添加氧化铝以形成混合物的步骤中进行。

[0058] 41．根据项目34至40中任一项的方法，其中所述脱挥发在挤出机中进行。

[0059] 42．根据项目34至41中任一项的方法，其中所述脱挥发在熔融挤出机中进行。

[0060] 43．根据项目41或42的方法，其中所述挤出机具有气体排放口。

[0061] 44．根据任一前述项目的方法，其中所述氧化铝是酸性氧化铝。

[0062] 45．根据任一前述项目的方法，其中所述氧化铝的添加量为0.2至12.0 wt.-%，优选0.5至10.0 wt.-%、1.0至10.0 wt.-%、1.5至10.0 wt.-%、2.0至10.0 wt.-%、2.5至10.0 wt.-%、3.0至10.0 wt.-%、4.0至10.0 wt.-%、5.0至10.0 wt.-%、5.5至10.0 wt.-%、或6.0至10.0 wt.-%。

[0063] 46．根据任一前述项目的方法，其中所述添加氧化铝以形成混合物在150℃至280℃范围内的温度下进行，优选在160℃至280℃、170℃至280℃、175℃至280℃、180℃至270℃、185℃至265℃、190℃至260℃、2000℃至255℃、或210℃至250℃范围内的温度下进行。

[0064] 47．颗粒形式的氧化铝用于在废塑料热解过程中原位减少有机硅的含量的用途。

[0065] 48．根据项目47所述的用途，用于项目1至46中任一项限定的废塑料热解过程(方法)。

[0066] 49．根据项目47或48的用途，用于生产热解油的方法，所述方法包括以下步骤：

[0067] 将颗粒形式的氧化铝添加到含有机硅的废塑料中以形成混合物，

[0068] 将所述混合物进料到热解反应器，

[0069] 在所述反应器中热解所述混合物，

[0070] 从所述反应器中回收至少热解气和固体残渣，并且将所述热解气冷凝以提供油产品，其中

[0071] 所述固体残渣包含与硅反应的氧化铝。

[0072] 50．根据项目47至49中任一项的用途，其中所述氧化铝的添加量为0.2至40.0 wt.-%，优选0.5至35.0 wt.-%、1.0至30.0 wt.-%、1.5至25.0 wt.-%、2.0至20.0 wt.-%、2.5至15.0 wt.-%、3.0至13.0 wt.-%、4.0至12.0 wt.-%、5.0至11.0 wt.-%、5.5至10.0 wt.-%、或6.0至9.0 wt.-%。

[0073] 51．根据项目47至50中任一项的用途，其中所述添加氧化铝以形成混合物是在升

高的温度下进行的。

[0074] 52. 根据项目47至51中任一项的用途,其中所述添加氧化铝以形成混合物是在50℃至280℃范围内的温度进行的,优选在60℃至270℃、80℃至260℃、100℃至250℃、110℃至250℃、120℃至250℃、130℃至240℃、140℃至230℃、或150℃至220℃范围内的温度下进行。

[0075] 53. 根据项目47至52中任一项的用途,其中所述添加氧化铝以形成混合物包括熔融所述废塑料。

[0076] 54. 根据项目47至53中任一项的用途,其中所述添加氧化铝以形成混合物包括熔融所述废塑料,并且氧化铝的添加在熔融废塑料之前和/或期间和/或之后进行,优选至少在熔融之前进行。

[0077] 55. 根据项目47至54中任一项的用途,其中所述废塑料主要含有热塑性化合物。

[0078] 56. 根据项目47至55中任一项的用途,其中所述添加氧化铝以形成混合物在挤出机中进行,优选在熔融挤出机中进行。

[0079] 57. 根据项目47至56中任一项的用途,其中所述添加氧化铝以形成混合物通过将氧化铝与废塑料(优选固体废塑料)共混而进行,无需外部加热。

[0080] 58. 根据项目47至57中任一项的用途,其中所述氧化铝的平均粒径在50 nm至10 mm的范围内。

[0081] 59. 根据项目47至58中任一项的用途,其中所述氧化铝的平均粒径在10 μm至2.0 mm的范围内,优选在50 μm至1.8 mm的范围内或在100 μm至1.5 mm的范围内。

[0082] 60. 根据项目47至58中任一项的用途,其中所述氧化铝具有开孔结构。

[0083] 61. 根据项目47至60中任一项的用途,其中在所述热解反应之前(在废塑料进入热解反应器之前)将氧化铝添加到所述废塑料中。

[0084] 62. 根据项目47至61中任一项的用途,其中所述氧化铝的孔径在30埃至10000埃的范围内,优选40埃至1000埃、50埃至500埃、55埃至300埃、或60埃至200埃。

[0085] 63. 根据项目47至62中任一项的用途,其中所述氧化铝的BET比表面积在50 m^2/g至500 m^2/g的范围内,优选高于50 m^2/g、高于100 m^2/g、或150 m^2/g或更高,例如在100至300 m^2/g的范围内或在150至300 m^2/g的范围内。

[0086] 64. 根据项目47至63中任一项的用途,其中所述热解以两个或更多个步骤进行。

[0087] 65. 根据项目47至64中任一项的用途,其中第一热解步骤在没有热解催化剂的情况下进行,并且后续热解步骤中的至少一个在热解催化剂的存在下进行。

[0088] 66. 根据项目47至65中任一项的用途,其中还向所述热解反应器中添加II族金属氧化物或II族金属氢氧化物(II族金属氧化物/氢氧化物)。

[0089] 67. 根据项目66的方法,其中所述II族金属是镁或钙。

[0090] 68. 根据项目65或66的方法,其中所述II族金属氧化物/氢氧化物是选自氧化钙和氢氧化钙中的至少一种。

[0091] 69. 根据项目65至68中任一项的方法,其中所述II族金属氧化物/氢氧化物的添加量在0.2至40.0 wt.-%的范围内,优选在0.5至35.0 wt.-%、1.0至30.0 wt.-%、1.5至25.0 wt.-%、2.0至20.0 wt.-%、2.5至15.0 wt.-%、3.0至13.0 wt.-%、4.0至12.0 wt.-%、5.0至11.0 wt.-%、5.0至10.0 wt.-%、或5.5至9.0 wt.-%的范围内。

[0092] 70．根据项目47至69中任一项的用途，其中所述氧化铝的添加量使得从热解反应器回收的油产品中的硅含量(以重量计)与不添加氧化铝时从热解反应器回收的油产品中的硅含量相比降低至少15%。

[0093] 71．根据项目47至70中任一项的用途，其中所述氧化铝为酸性氧化铝或碱性氧化铝，优选酸性氧化铝。

[0094] 72．根据项目47至71中任一项的用途，其中所述氧化铝为活性氧化铝。

[0095] 73．根据项目47至72中任一项的用途，其中所述热解在250℃至850℃范围内的温度下进行。

[0096] 74．根据项目47至73中任一项的用途，进一步包括将所述含有机硅的废塑料和/或所述混合物加热至升高的温度并使至少部分其中含有的有机硅化合物脱挥发。

[0097] 75．根据项目74的用途，其中所述温度为175℃或更高，优选180℃或更高、185℃或更高、190℃或更高、200℃或更高、或210℃或更高。

[0098] 76．根据项目74或75的用途，其中所述温度为280℃或更低，优选270℃或更低、265℃或更低、260℃或更低、255℃或更低、或者250℃或更低。

[0099] 77．根据项目74至76中任一项的用途，其中所述温度在175℃至280℃的范围内，例如180℃至270℃、185℃至265℃、190℃至260℃、200℃至255℃、或210℃至250℃。

[0100] 78．根据项目74至77中任一项的用途，其中所述脱挥发在添加氧化铝之前、添加氧化铝时和/或添加氧化铝之后进行。

[0101] 79．根据项目74至78中任一项的用途，其中所述脱挥发至少在添加氧化铝以形成混合物的步骤中进行。

[0102] 80．根据项目74至79中任一项的用途，其中所述脱挥发至少在添加氧化铝以形成混合物的步骤中进行。

[0103] 81．根据项目74至80中任一项的用途，其中所述脱挥发在挤出机中进行。

[0104] 82．根据项目74至81中任一项的用途，其中所述脱挥发在熔融挤出机中进行。

[0105] 83．根据项目81或82的用途，其中所述挤出机具有气体排放口。

[0106] 84．根据项目47至83中任一项的用途，其中所述氧化铝为酸性氧化铝。

[0107] 85．根据项目47至84中任一项的用途，其中所述氧化铝的添加量为0.2至12.0 wt.-%，优选0.5至10.0 wt.-%、1.0至10.0 wt.-%、1.5至10.0 wt.-%、2.0至10.0 wt.-%、2.5至10.0 wt.-%、3.0至10.0 wt.-%、4.0至10.0 wt.-%、5.0至10.0 wt.-%、5.5至10.0 wt.-%、或6.0至10.0 wt.-%。

[0108] 86．根据项目47至85中任一项的用途，其中所述添加氧化铝以形成混合物是在150℃至280℃范围内的温度下进行的，优选在160℃至280℃、170℃至280℃、175℃至280℃、180℃至270℃、185℃至265℃、190℃至260℃、2000℃至255℃、或210℃至250℃范围内的温度下进行。

具体实施方式

[0109] 本发明涉及一种降低解聚油中硅含量的改进方法。

[0110] 在对LWP进行进一步加工之前，应降低硅杂质的含量。本发明聚焦于一种在热解步骤(即废塑料解聚过程中)中原位去除硅的方法。本发明具体涉及一种利用颗粒形式的氧化

铝(也称为粒状氧化铝或氧化铝颗粒)的方法,该氧化铝在热解之前添加到废塑料中并且在热解过程中与废塑料中的有机硅产生的硅化合物发生反应,使得与氧化铝发生反应的硅最终到热解反应的固体残渣中,而使硅含量中的气体产物(气体流出物)最小化,然后将该气体产物冷凝以提供解聚油(液化废塑料;LWP)。

[0111] 在本发明的上下文中,液化废塑料(LWP)是指来自热解过程的产物流出物,其至少包含解聚废塑料。因此,LWP是可通过废塑料解聚而获得的材料。LWP也可称为聚合物废料基油或解聚油。

[0112] 废塑料可以来自任何来源,例如(回收或收集的)消费塑料、(回收或收集的)工业塑料或(回收或收集的)报废轮胎(ELT)。特别地,术语废塑料是指不再适合其用途或因其它原因而被丢弃的有机聚合物材料。废塑料可以更具体地指报废轮胎、收集的消费塑料(消费塑料指的是消费品中的任何有机聚合物材料,即使不具备“塑料”本身的特性)、收集的工业聚合物废料。在本发明的意义上,术语废塑料或“聚合物”通常不涵盖纯无机材料(其有时被称为无机聚合物)。废塑料中的聚合物可以是天然的和/或合成的,并且可以基于可再生和/或化石原材料。

[0113] 液化过程(热解)在高温下进行,并且优选在非氧化条件下进行。液化过程可以在高压下进行。液化过程可以在催化剂存在下进行。液化过程提供气体流出物和固体残渣,其中气体流出物被冷凝以产生油产品。该油产品可以原样用作热解油(LWP;即作为该过程的产物),或者可以进行分馏(或分离)以提供馏分(或分离液体),并且也可以进行其它处理,特别是进一步纯化。在本上下文中,分馏(fractionation)是指分级蒸馏(fractional distillation)和/或分级蒸发(fractional evaporation)。

[0114] 除了液态(NTP)烃类(即在常温常压(NTP;20℃,101.325 kPa绝对压力)下为液态的烃类)之外,来自热解过程的典型油产品还包括气态(NTP)烃类,以及在NTP下为蜡状或固体但在加热时(例如加热到80℃时)变成液体的烃类。

[0115] 在本公开的上下文中,废塑料解聚意味着通过热解来分解或降解废塑料的聚合物主链,以产生与起始废塑料相比分子量更小的聚合物和/或低聚物物质,但仍包含至少液态(NTP)烃类。废塑料解聚还可涉及从可选存在的含杂原子化合物中裂解共价结合的杂原子,例如O、S和N。

[0116] 最初,要进行热解的废塑料或混合废塑料中的每种废塑料物质通常处于固态,通过DSC测量的,其熔点通常在100℃或更高范围内,如Larsen et al.(“Determining the PE fraction in recycled PP”, Polymer testing, vol. 96, 2021年4月, 107058)所述。然而,废塑料或每种废塑料物质可以在解聚之前和/或期间熔融。

[0117] 固体废塑料可以含有各种另外的组分,例如添加剂、增强材料等,包括填料、颜料、印刷油墨、阻燃剂、稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、标签、金属、纸、纸板、纤维素纤维、玻璃纤维、甚至沙子或其它污垢。如果需要的话,可以使用通常已知的方法从固体废塑料、熔融废塑料和/或液化废塑料中去除一些另外的组分。

[0118] 优选地,要进行热解的(固体)废塑料的氧含量为该(固体)废塑料总重量的15 wt.-%或更少,优选10 wt.-%或更少,更优选5 wt.-%或更少。氧含量可以为0 wt.-%并且可以优选在0 wt.-%至15 wt.-%或0 wt.-%至10 wt.-%的范围内。可以通过使用公式100 wt.-% -(CHN含量 + 灰分含量)的差值确定氧含量(以wt.-%表示),其中CHN含量是指根据

ASTM D5291确定的碳、氢和氮的总含量,并且灰分含量是指根据ASTM D482/EN15403确定的灰分含量。

[0119] 在本公开中,当引用标准时,除非另有说明,否则应指2022年1月31日可获得的最新修订版。此外,本发明的所有实施方式(例如实施方式内的所有优选值和/或范围)均可相互组合以得到新的(优选的)实施方式,除非另有明确规定或除非这种组合会导致矛盾。

[0120] 在本发明中,术语“颗粒”或“颗粒形式”涵盖所有类型的粉末、粒料、团块等,并且不限于特定形状。

[0121] 术语“热解反应器”是指进行热解反应的设备的热解区。也就是说,“热解反应器”是发生实际热解反应的地方。

[0122] 术语“固体残渣”是指在热解反应过程中未转移到气相的物质。通常,此类固体残渣含有未蒸发的焦油和无机杂质。在本发明中,固体残渣包含与硅反应的氧化铝。这意味着氧化铝具有比添加时更高的Si含量(即比颗粒状氧化铝更高的Si含量)。反应可以包含或者为物理反应(例如吸附)和/或化学反应。优选地,Si与氧化铝发生化学反应,优选结合到氧化铝表面(可及表面,包括渗透到开放孔隙中)。虽然机制尚不完全清楚,但据推测,当Si被添加到热解反应器中时,它主要与氧化铝在其表面发生反应,形成层状结构,并且推测该层状结构是由Si-Al-氧化物型材料形成的。

[0123] 据推测,废塑料中大部分有机硅为聚硅氧烷的形式,其在热解过程中形成挥发性的低聚硅氧烷并从而转移到油产品中。另一方面,无机硅(例如二氧化硅)在热解条件下不具有反应性(并且不挥发),并因此在任何情况下最终都会进入固体残渣中。

[0124] 本发明的方法的特征在于,将粒状氧化铝与废塑料混合,然后将该混合物在热解反应器中进行热解,使得废塑料中的硅与氧化铝发生反应并转移到固体残渣中。

[0125] 具体地,本发明涉及一种生产热解油的方法,所述包括以下步骤:将颗粒形式的氧化铝添加到含有机硅的废塑料中以形成混合物,将混合物进料到热解反应器,在反应器中热解混合物,从反应器中回收至少热解气和固体残渣,和将热解气冷凝以提供油产品,其中固体残渣包含与硅反应的氧化铝。

[0126] 因此,混合物在进入热解反应器(即热解反应区)之前制备。例如,可以预先制备混合物或者在进料装置(例如挤出机)中制备混合物。添加氧化铝以形成混合物的步骤也可称为混合步骤。

[0127] 氧化铝的添加量优选为0.2 wt.-%至40.0 wt.-%(相对于100 wt.-%的热解进料),更优选为0.5至35.0 wt.-%、1.0至30.0 wt.-%、1.5至25.0 wt.-%、2.0至20.0 wt.-%、2.5至15.0 wt.-%、3.0至13.0 wt.-%、4.0至12.0 wt.-%、5.0至11.0 wt.-%、5.5至10.0 wt.-%、或6.0至9.0 wt.-%。发明人发现,考虑到硅去除效率和氧化铝利用效率的平衡,添加氧化铝的量为0.2至12.0 wt.-%(在该范围内)(例如0.5至10.0 wt.-%、1.0至10.0 wt.-%、1.5至10.0 wt.-%、2.0至10.0 wt.-%、2.5至10.0 wt.-%、3.0至10.0 wt.-%、4.0至10.0 wt.-%、5.0至10.0 wt.-%、5.5至10.0 wt.-%、或6.0至10.0 wt.-%)是特别有利的。术语“相对于100 wt.-%的热解进料”是指废塑料(包括所有杂质和污染物,例如生物质)、氧化铝和其它进料的总量(但不包括热解催化剂(如果存在))。也就是说,如上所指出的,废塑料可以来自城市废物,并且即使经过分类后也可以包括一些生物质。

[0128] 添加氧化铝以形成混合物的步骤(即混合步骤)可以在升高的温度下进行。在这一

方面,“升高的温度”是指对混合装置施加外部加热(使得要混合的组分被加热)。

[0129] 例如,混合步骤可以在50℃至280℃范围内的温度下进行,优选在60℃至270℃、80℃至260℃、100℃至250℃、110℃至250℃、120℃至250℃、130℃至240℃、140℃至230℃、或150℃至220℃范围内的温度下进行。通过在混合步骤中采用升高的温度,可促进加工并可制备更均匀的混合物。在一些实施方式中,将混合步骤中的温度限制为180℃或更低(例如在50℃至180℃的范围内)可能是有益的,以最小化混合阶段中盐酸的产生。在本发明的上下文中,进行混合步骤的“温度”是指混合物料的温度(而不是加热介质的温度)。

[0130] 特别地,所述添加氧化铝以形成混合物可以包含(至少部分地)熔融废塑料。当废塑料熔融时,可以制备更均匀的混合物。此外,熔融的材料进一步方便了其处理。氧化铝的添加可以在熔融所述废塑料之前和/或期间和/或之后进行,但优选至少在熔融之前进行。

[0131] 熔融所述废塑料(至少部分地)需要存在热塑性化合物。因此,本发明中的废塑料优选主要含有热塑性化合物。术语“主要含有”热塑性化合物是指基于废塑料整体,废塑料的至少50 wt.-%(优选至少60 wt.-%、至少70 wt.-%、至少80 wt.-%、至少90 wt.-%)由热塑性化合物形成。

[0132] 在一个实施方式中,混合步骤在挤出机中进行,优选在熔融挤出机中进行。由于通常使用挤出机作为进料装置以将废塑料供给到热解反应器,因此在此阶段可以容易地实现氧化铝添加,同时实现均匀混合。特别地,采用熔融挤出机可以使氧化铝和废塑料的混合物均化,并从而改善热解过程。此外,熔融挤出的材料可以更容易处理,例如直接进料到热解反应器或者制成颗粒并进料到热解反应器。

[0133] 替代地或另外地,混合步骤可以在没有外部加热的情况下进行,例如在室温下。在这种情况下,由于不需要在混合步骤中注意高温和/或冷却效果,因此有利于处理。

[0134] 在另一个实施方式中,除了在热解步骤之前使用添加剂去除硅桐之外,本发明还可以利用脱挥发步骤以进一步去除废塑料中所含的硅组分。已经出乎意料地发现,通过在热解前(即在将混合物进料到热解反应器之前),将含有机硅的废塑料(在添加氧化铝之前、期间和/或之后)加热到一定温度,可以进一步降低油产品(即由热解气冷凝得到的)中含硅化合物的量。尽管这种效果的原因尚不完全清楚,但据推测,加热会将部分有机硅化合物(其中大部分被认为是硅氧烷化合物)去除到气相中。基于这种理解,该加热阶段也可称为“脱气”或“脱挥发”阶段。因此,优选加热温度足够高,以使废塑料中(根据情况而定,混合物中)所含的有机硅化合物充分转化以脱气。具体地,温度优选为175℃或更高,例如180℃或更高、185℃或更高、190℃或更高。该温度特别地可以为200℃或更高,或者210℃或更高。该温度也不应太低,以避免(或最小化)产品损失。适当的温度范围为175℃至280℃,例如180℃至270℃、185℃至265℃、190℃至260℃、200℃至255℃、或210℃至250℃。

[0135] 加热和脱气(脱挥发)可以适当地在可以进行氧化铝添加的过程中进行,因为它们一起可以与在废塑料均化过程中高温的使用产生协同效应。在这种情况下,氧化铝添加(混合)温度优选与上述加热(脱挥发)温度相对应。尽管如此,还可以在氧化铝添加/混合之前和/或之后(除在氧化铝添加/混合期间之外或替代氧化铝添加/混合期间)进行加热(脱挥发)作为专用阶段(步骤)。

[0136] 热解可以以间歇方法或连续方法进行,优选连续方法。

[0137] 氧化铝(氧化铝颗粒)的平均粒径优选在50 nm至10 mm的范围内,优选在10 μm至

2.0 mm的范围内、在50 μm至1.8 mm的范围内或在100 μm至1.5 mm的范围内。可以例如通过激光衍射(ISO 13320)或通过光学或电子显微镜(ISO13322)方法测量平均粒径。可以通过气体吸附测量来确定氧化铝的比表面积和孔径(孔直径),例如基于ISO 9277或ISO 15901-2。在附聚物的情况下,粒径是指附聚物的尺寸,而不是一次粒径。氧化铝(氧化铝颗粒)的孔隙率可以在例如20-85%的范围内。

[0138] 氧化铝(氧化铝颗粒)优选具有开孔结构。发明人发现,硅主要与氧化铝表面发生反应,因此开孔结构(具有高可及的氧化铝表面)是优选的。优选地,氧化铝具有在30 Å至10000 Å范围内的孔径,优选40 Å至1000 Å、50 Å至500 Å、55 Å至300 Å、或60 Å至200 Å。

[0139] 氧化铝(氧化铝颗粒)的BET比表面积优选在50 m^2/g至500 m^2/g的范围内,优选高于50 m^2/g、高于100 m^2/g、或150 m^2/g或更高,例如在100至300 m^2/g、150至300 m^2/g的范围内。

[0140] 本发明的方法可以进一步包括对从热解反应器回收的油产品进行后处理。尽管通过本发明的方法生产的油产品可以足够纯以添加到价值链中(例如用于原油精炼过程),但优选对油产品进行后处理以提高其纯度或可用性。因此,后处理可以特别地包含纯化过程(例如分馏或萃取)和/或升级过程(例如加氢处理)。尽管如此,任何已知的石化过程均可用于后处理,并且特别地,所述油产品可以用作石化过程中的共进料。

[0141] 在一个实施方式中,后处理包含用碱性物质的水溶液(优选金属氢氧化物的水溶液,更优选氢氧化钠的水溶液)对油产品进行热处理,然后进行液-液分离以提供进一步纯化的油产品。此类处理适合于以非常有效的方式进一步从油产品中去除杂质,特别是含氯杂质。所述水溶液优选地包含至少50 wt.-%的水,更优选至少70 wt.-%的水,更优选至少85 wt.-%的水,至少90 wt.-%的水或至少95 wt.-%的水。所述水溶液优选地包含至少0.3 wt.-%的碱性物质,更优选至少0.5 wt.-%、至少1.0 wt.-%或至少1.5 wt.-%的碱性物质,例如0.5 wt.-%至10.0 wt.-%、1.0 wt.-%至6.0 wt.-%、或1.5 wt.-%至4.0 wt.-%。例如,所述水溶液包含至少0.5 wt.-%、优选至少1.0 wt.-%或至少1.5 wt.-%的金属氢氧化物或碱金属氢氧化物,例如0.5 wt.-%至10.0 wt.-%、1.0 wt.-%至6.0 wt.-%或1.5 wt.-%至4.0 wt.-%。所述热处理可在150℃或更高(优选190℃或更高、或200℃或更高,例如210℃或更高、220℃或更高、240℃或更高或260℃或更高)的温度下进行。为了将加热力度保持在通常的限度内并避免过度的副反应,所述热处理优选在450℃或更低(优选400℃或更低、350℃或更低、320℃或更低、或300℃或更低)的温度下进行。特别地,所述热处理可以在200℃至350℃(优选220℃至330℃、240℃至320℃或260℃至300℃)范围内的温度下进行。

[0142] 后处理可以包含对油产品进行加氢处理以提供加氢处理的油产品。加氢处理特别地可用于去除杂原子和/或用于烯烃饱和。在本发明中加氢处理是特别有利的,因为有机硅可以充当催化剂失活剂。因此,本发明的方法可以保护加氢处理催化剂不受劣化并且延长其使用寿命。

[0143] 本发明方法中的热解步骤可以进一步通过第二步来实施(作为两步过程)。在该实施方式中,两个步骤的反应器类型和反应温度都可以变化。通常,第一步是用在第一个反应器中去除的固体残渣进行裂解。然后,第二步是通过使热解气与催化剂接触来处理热解气,以选择性裂解长(碳)链。例如,将废塑料和氧化铝的混合物进料到第一步,并且从第一步中去除固体残渣,同时将产物流(例如油或气)送至第二(和可选的后续)步聚。第一步可以是

将废塑料裂解成(长链)化合物的步骤,而第二步主要用于裂解已裂解的材料的(长链)化合物。采用这种两步过程,产品分布得到改善。特别地,降低了油产品的粘度,从而有利于处理和储存。

[0144] 第二步中的裂解优选是选择性裂解步骤。因此,优选第二热解步骤(并且甚至更优选后续热解步骤)在催化剂存在下进行。在第一热解步骤中,催化剂没有那么有益并因此优选将其省略。因此,优选第一热解步骤在没有热解催化剂的情况下进行,并且后续热解步骤的至少一个在热解催化剂的存在下进行。特别优选的是,至少最后的热解步骤在催化剂存在下进行。优选固体催化剂,例如酸性固体催化剂,例如酸性FCC催化剂、酸性沸石催化剂或酸性二氧化硅-氧化铝催化剂,例如ZSM-5或H-超稳Y-沸石。

[0145] 为了进一步改善产品分布(特别是降低油产品中的氯含量),优选其中在添加氧化铝以形成混合物的步骤中和/或直接向热解反应器进一步添加II族金属氧化物或第II族金属氢氧化物(以下有时统称为II族金属氧化物/氢氧化物)。II族金属氧化物/氢氧化物适用于在热解过程中(原位)减少氯杂质,并且发明人还发现,II族金属氧化物/氢氧化物的额外存在进一步降低了油产品的硅含量。考虑到程序效率,优选在同一步骤中添加氧化铝和II族金属氧化物/氢氧化物,可以是同时和/或相继添加,例如首先添加氧化铝,然后添加II族金属氧化物/氢氧化物。

[0146] II族金属氧化物/氢氧化物中的II族金属优选为选自钙和镁中的至少一种。具体地,II族金属氧化物/氢氧化物优选为选自氧化钙和氢氧化钙中的至少一种。II族金属氧化物/氢氧化物的添加量优选在0.2 wt.-%至40.0 wt.-%的范围内,更优选在0.5 wt.-%至35.0 wt.-%、1.0 wt.-%至30.0 wt.-%、1.5 wt.-%至25.0 wt.-%、2.0 wt.-%至20.0 wt.-%、2.5 wt.-%至15.0 wt.-%、3.0 wt.-%至13.0 wt.-%、4.0 wt.-%至12.0 wt.-%、5.0 wt.-%至11.0 wt.-%、5.0 wt.-%至10.0 wt.-%、或5.5 wt.-%至9.0 wt.-%的范围内。II族金属氧化物/氢氧化物的量以II族金属氧化物计算。也就是说,如果添加II族金属氢氧化物(例如$Ca(OH)_2$),则假定所有含II族金属的化合物均以II族金属氧化物(例如CaO)的形式存在,即利用II族金属(例如Ca)的含量作为基础,计算II族金属氧化物(例如CaO)当量。

[0147] 氧化铝的添加量优选使得从热解反应器回收的油产品中的硅含量(以重量计)与不添加氧化铝时从热解反应器回收的油产品中的硅含量相比降低至少15%。硅的量可以基于ASTM D5185确定。在这一方面,油产品是指紧接热解后的油产品(即冷凝的产品),从中仅去除气态(NTP)产物,并且无需应用进一步加工或后处理。此外,术语“不添加氧化铝时”是指在相同条件下进行反应但不添加氧化铝。可以优选地通过反馈控制或前馈控制,例如使用用于已知废塑料组成的表列值的前馈控制,来实现调整Si含量减少。

[0148] 氧化铝可以为酸性氧化铝、中性氧化铝或碱性氧化铝,优选中性氧化铝或酸性氧化铝,更优选酸性氧化铝。当置于水中具有达到(水的)pH 6或更低(例如低于6)的倾向时,氧化铝为酸性类型。当置于水中具有达到(水的)pH 8或更高(例如高于8)的倾向时,氧化铝为碱性类型。当倾向于达到水的pH为6至8时,氧化铝被称为中性。已经证明,氧化铝可以为酸性、中性和碱性类型,并且每种类型都能提供氧化铝对Si的化学吸附能力,从而表现出Si的去除效率。然而,发明人出乎意料地发现,酸性类型的氧化铝相对于碱性和中性氧化铝表现出了提高的硅去除效率,因此酸性类型是最优选的。不受任何特定理论的约束,氧化铝提供的活性位点可以通过pH进一步优化,以为氧化铝和硅之间的化学吸附相互作用提供适当

的条件,从而发挥预期的硅去除功能。

[0149] 此外,为了提高反应性,氧化铝优选为活性氧化铝,更优选为酸性活性氧化铝。活性氧化铝是一种高度多孔形式的氧化铝,在化学领域用作干燥剂等。其表面积高,通常高于100 m^2/g,常常甚至超过200 m^2/g。可通过对氢氧化铝进行去羟基化而产生活性氧化铝,从而形成高度多孔的材料。活性氧化铝可以具有开孔结构,特别是隧道状孔隙。活性氧化铝可以包含或由γ氧化铝(γ-Al_2O_3)组成。

[0150] 热解步骤中的温度没有特别限制,并且可以采用常规范围。在采用多个热解步骤的情况下,优选根据催化剂的存在或不存在来调节温度。

[0151] 加热非催化热解优选采用在300℃至850℃范围内的温度,例如400℃至800℃。该过程通常在大气压下、通常在非氧化条件下(特别是在没有空气的情况下)进行。非氧化条件可以例如通过用惰性气体(例如氮气)吹扫液化设备来实现。

[0152] 加热催化热解优选采用在250℃至500℃范围内的温度,例如300℃至450℃。该过程通常在大气压下、通常在非氧化条件下(特别是在没有空气的情况下)进行。该过程通常采用固体催化剂,优选酸性固体催化剂,例如酸性FCC催化剂、酸性沸石催化剂或酸性二氧化硅-氧化铝催化剂,如ZSM-5或H-超稳定Y-沸石,仅举几例。非氧化条件可以例如通过用惰性气体(例如氮气)吹扫液化设备来实现。

[0153] 废塑料可以是混合废塑料或分选废塑料。由于本发明特别适用于高污染的废塑料,因此可以降低对分选废塑料的质量的依赖并从而可以使用质量较低的分选废塑料。废塑料(特别是未加工的混合废塑料)可能含有来自各种来源的大量硅。废塑料具有的硅含量例如可以在300至50000 ppm的范围内,例如300至20000 ppm或500至10000 ppm。可以采用任何常规方法来确定硅含量,例如ICP-MS(电感耦合等离子体质谱法)或XRF(X射线荧光法)。

[0154] 本发明进一步涉及氧化铝颗粒用于在废塑料热解过程中原位降低有机硅含量的用途。在这一方面,原位降低意味着有机硅物质(可能最初存在或产生于热解反应过程中)被去除,积聚在固体残渣中并且在进行热解时在产物流(气体/油产品)中的含量降低。在这种用途中,优选在开始热解反应之前(例如在将废塑料进料到反应区之前)添加氧化铝。针对本发明的方法所阐述的实施方式可类似地应用于本发明的方法。

[0155] 本发明提供了一种降低了有机硅含量的热解油及一种用于实现其的高效方法。

[0156] 实施例

[0157] 下文中,通过非限制性实施例来说明本发明。然而,应当理解的是,实施例代表了本发明的优选实施方式案,并且特别是实施例中所述的数值和范围可以与说明书中公开的其它范围和值相结合,以得到体现本发明的范围。

[0158] 比较例1

[0159] 使用分选废塑料(工业级DKR310,常用于德国)进行热解,向其中添加1 wt.-% PVC(相对于最终废塑料混合物)并且进一步添加0.5 wt.-% PDMS(聚二甲基硅氧烷;0.5 wt.-%)以模拟具有高有机硅含量的含有机硅废塑料材料。

[0160] 在无催化剂的情况下在380℃的温度(反应器内的热解温度)进行热解。产生的气体被冷凝并收集以提供油产品。对油产品进行了分析。基于ASTM D5185分析油中的Si含量,根据需要调整程序以测量热解油。结果如表1所示。

[0161] 实施例1

[0162] 在同样的条件下重复比较例1,不同之处在于在无外部加热的情况下通过混合,进一步加入20 wt.-%的活性酸性氧化铝粉末(BET SSA 155 m^2/g,孔径58 Å,平均粒径150目,对应于105 μm)(以得到含有20 wt.-%氧化铝和80 wt.-%混合废塑料的混合物)。对油产品进行了分析。结果如表1所示。

[0163] 比较例2

[0164] 在相同条件下重复比较例1,不同之处在于使用DKR350(工业级)分选废塑料(原始具有高Si含量),未添加PVC或PDMS。对油产品进行了分析。结果如表1所示。

[0165] 实施例2至4

[0166] 在相同条件下重复比较例2,不同之处在于添加不同量的实施例1中详细说明的氧化铝。具体地,在165℃的温度下,在双螺杆熔融挤出机中添加3 wt.-%(实施例2)和7 wt.-%(实施例3)。在实施例4中,添加7 wt.-%的氧化铝并且进一步添加6.7 wt.-%的CaO。对油产品进行了分析。结果如表1所示。

[0167] 表1

[0168]

	比较例 1	实施例 1	比较例 2	实施例 2	实施例 3	实施例 4
氧化铝添加	0	20%	0	3%	7%	7% (+CaO)
油中的 Si 含量[ppm]	2000	440	490	430	260	220
Si 含量降低	-	78%	-	12%	47%	55%

[0169] 结果表明,通过向热解原材料中简单添加氧化铝即可实现油产品中的Si含量显著降低。

[0170] 实施例5至8

[0171] 在相同条件下重复实施例3(添加7 wt.-%的氧化铝),不同之处在于采用不同类型的氧化铝。

[0172] 在实施例5中,使用活性酸性氧化铝(搅拌的水分散体的pH:4.5±0.5;150目粉末,比表面积155 m^2/g,孔径58 Å)。在实施例6中,使用活性碱性氧化铝(搅拌的水分散体的pH:9.5±0.5;150目粉末,比表面积205 m^2/g,孔径58 Å)。在实施例7中,使用活性中性氧化铝(搅拌的水分散体的pH:7.0±0.5;40-160 μm粉末,比表面积205 m^2/g,孔径58 Å)。

[0173] 实施例8在实施例5(酸性氧化铝)的条件下以中试工厂规模进行(实施例5至7以实验室规模进行)。

[0174] 测量所得油产品中的硅含量,并示于下表2中。此外,图1提供了比较例2(无氧化铝)和实施例2、5-7和8(各含7 wt.-%氧化铝)的结果的图示。

[0175] 表2

[0176]

	比较例 2	实施例 3	实施例 5	实施例 8	实施例 6	实施例 7
氧化铝添加	0	7%	7%	7%	7%	7%
氧化铝类型	-	酸性	酸性	酸性	碱性	中性
油中的 Si 含量[ppm]	490	260	240	222	420	400
Si 含量降低	-	47%	51%	55%	14%	18%

[0177] 实验1至3

[0178] 为了量化加热(和脱挥发)废塑料对硅去除的影响,进行了不添加氧化铝的实验测试。因此,为了获得更好的可比性,排除了加热过程中与混合的氧化铝在高温下发生反应的可能影响。

[0179] 实验使用相同的混合废塑料原材料(DSD 350)进行,使该原材料经历在不同温度下的熔融挤出,然后在相同条件下进行实验室规模的热解。结果如下表3所示。实验1进行两次,并对所得硅含量取平均值。实验2和3仅进行一次。可以证实,在热解之前进行高温加热(和脱挥发)可以显著降低所得油产品中的硅含量。

[0180] 表3

[0181]

	实验 1	实验 2	实验 3
加热温度	165°C	200°C	250°C
油中的 Si 含量[ppm]	492	317	312

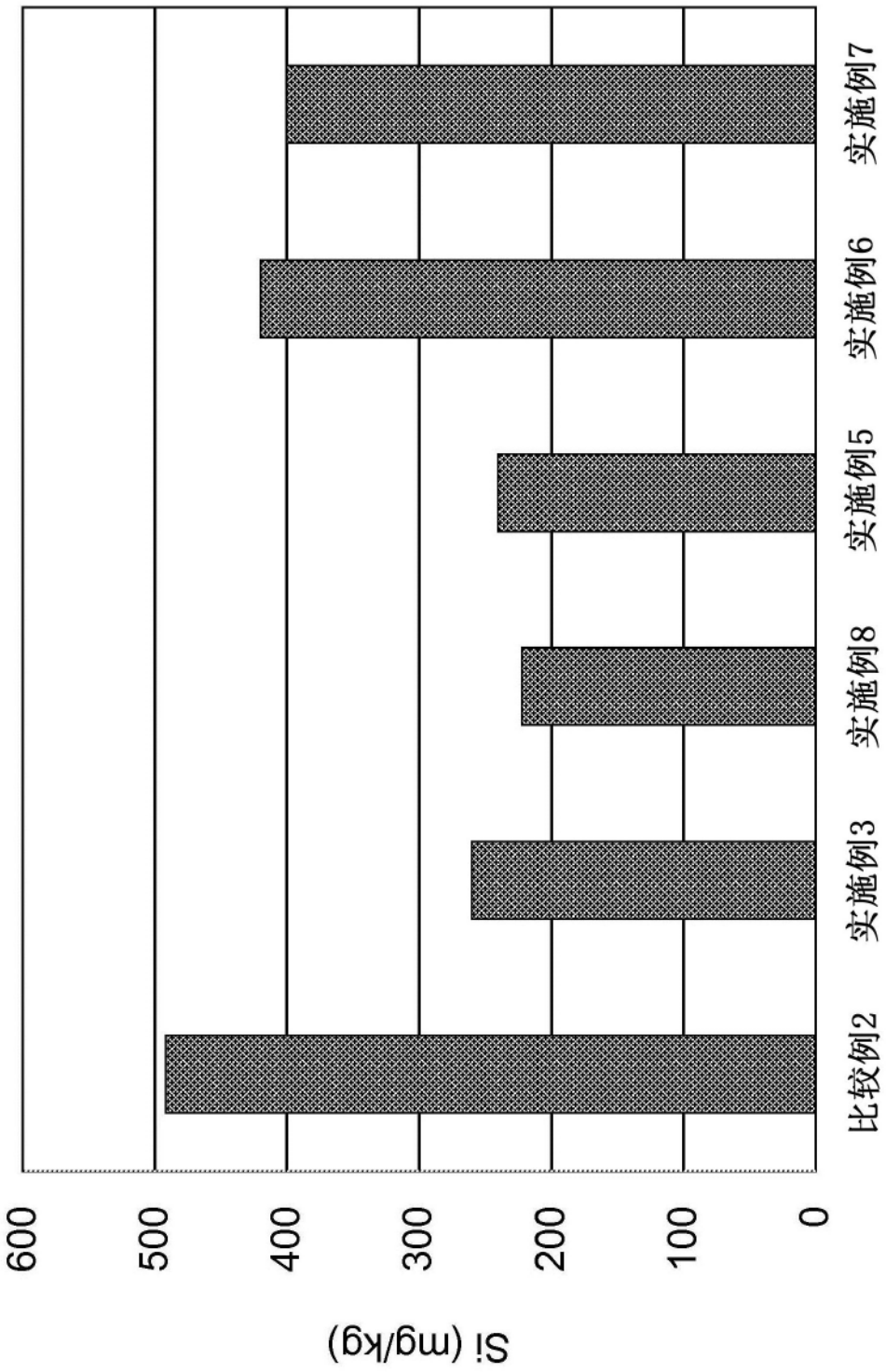


图1